

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58073775
PUBLICATION DATE : 04-05-83

APPLICATION DATE : 28-10-81
APPLICATION NUMBER : 56171357

APPLICANT : NIPPON PEROXIDE CO LTD;

INVENTOR : USU EIJI;

INT.CL. : C23F 1/00

TITLE : SOFT ETCHING AGENT FOR COPPER

ABSTRACT : PURPOSE: To extend the life of a soft etching agent for copper clad laminates and to eliminate pollution problems in treatment of waste liquid by using a soln. of mineral acids (except hydrochloric acid) and H₂O₂ added with phenols, and aryl sulfonic acids as said agent.

CONSTITUTION: A soft etching agent prep'd. by adding ≥1 kind compds. selected among phenols and aryl sulfonic acids to a soln. consisting of mineral acids (except hydrochloric acid) and H₂O₂. Here, the suppression of foaming from the surface of copper by the noneffective decomposition of H₂O₂, the suppression of the dissolving rate of copper and the roughening of surface are effected by the addition of phenols and aryl sulfonic acids. If copper clad laminates prior to electroless copper plating are dipped in such soft etching agent, the copper surfaces are roughened by the treatment in a short time. Since the stability of the H₂O₂ is good, the original effect is maintained even if the soln. is left standing during the use and the recovery of copper from the waste liquid is easy. In addition, this agent does not give rise to pollution problems.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

617
⑨・日本国特許庁 (JP) ⑩・特許出願公開
⑪・公開特許公報 (A) 昭58-73775

⑫Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号 庁内整理番号
6793-4K

⑬公開 昭和58年(1983)5月4日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭銅のソフトエッティング剤

⑮特 願 昭56-171357
⑯出 願 昭56(1981)10月28日
⑰発明者 高野三男
浦和市中尾2373
⑱発明者 日下部良

郡山市横塚5-2-15

⑲発明者 薄栄司 郡山市横塚5-2-15

⑳出願人 日本バーオキサイド株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

明細書

1 発明の名称

銅のソフトエッティング剤

2 特許請求の範囲

1 鉛酸(塩酸を除く)および過酸化水素からなる浴液に、フェノール類およびアリールスルホン酸類から選ばれた化合物を1種、又は2種類以上添加することを特徴とする銅のソフトエッティング剤。

2 過酸化水素イオンを更に添加することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の、銅のソフトエッティング剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、銅のソフトエッティング剤に関するものである。

プリント配線板を作製するに際し、回路の精密化に伴い、剛強樹脂板に孔あけ等の加工をした後、これに無電解銅メッキをはじめとする種々のメッキ加工を行なうことが多くなっている。この場

合、銅強樹脂板の銅ハク表面の酸化被膜や汚れを取り除き、表面を荒らし、無電解メッキの密着性を向上させるため表面をごく微く腐蝕させる、いわゆるソフトエッティングという工程があり、この工程は不可欠で重要なものである。

このソフトエッティング剤としては、従来、過酸化アンモニウムが広く用いられているが、液寿命が短く、頻繁に廃液する必要があり、廃液処理にも問題があった。

このような欠点を排除するために、発明者らは鉛酸(塩酸を除く――以下単に鉛酸と称す)、過酸化水素浴液に注目した。しかしこの鉛酸、過酸化水素浴液は、銅の溶解速度が速く、銅表面の粗化もそれほどなされず、さらに溶解に際し、過酸化水素の無効分解により銅表面から酸素の気泡が発生し一部それらが銅表面に付着すること等により均一な表面が得られにくい。又これらの気泡はミストの飛散へつながり作業環境の悪化等様々な問題があった。

本発明者らは、これらの問題を解決するため

試験研究した結果、鉛酸、過酸化水素溶液において過酸化水素の無効分解による銅表面からの気泡の発生を抑制するとともに銅の溶解速度を抑制し、銅表面を粗化できる本発明に到達した。

すなわち、本発明は、鉛酸、過酸化水素からなる液に、過酸化水素の無効分解による銅表面からの気泡の発生の抑制、銅の溶解速度抑制、表面粗化の目的でフェノール類およびアリールスルホン酸類から選ばれた化合物を1種又は2種以上添加することを特徴とする、銅のソフトエッティング剤である。この溶液において過酸化水素イオンを適量添加すれば、さらに銅の溶解速度を抑制し、希望する溶解速度が得られるとともに、銅の表面はさらに粗化される。

本発明で使用する鉛酸および過酸化水素の濃度範囲は、1～500g/lであり、フェノール類、アリールスルホン酸類の濃度範囲は、0.1～100g/lである。また過酸化水素イオンの濃度範囲は、0.1～1000PPMであり、処理温度は、5～60°Cである。各成分の好ましい濃

度および好ましい処理温度の設定は、作業性、経済性の観点から、鉛酸10～300g/l、過酸化水素10～300g/l、フェノール類、アリールスルホン酸類1～50g/l、過酸化水素イオン0.1～2000PPMであり、処理温度は20～40°Cである。

本発明に使用する鉛酸としては、硫酸、硝酸、リン酸等があげられ、これらの混酸も使用できる。

フェノール類としては、フェノール、3.5-キシレノール、カテコール、レゾルジン、ヒドロキノン、ビロガロールがあり、アリールスルホン酸類としては、ベンゼンスルホン酸、スルホサリチル酸、P-ベンゼンスルホン酸、N-エチル-4-スルホベンゼン、P-フェノールスルホン酸、P-クレゾールスルホン酸、P-トルエンスルホン酸、等であるが、過酸化水素-鉛酸浴液においてある程度の溶解度を有するものでなければならぬ。

また、これらのフェノール類およびアリールスルホン酸類は、過酸化水素の安定剤としても作用

し、本発明を一層有用ならしめるものである。

過酸化水素イオンとしては、過酸化水素-鉛酸浴液に可溶性の塩化物あるいは、実質的に液中に塩素イオンを離離する無機、有機化合物で、過酸化水素の分解に対して不活性な塩化物を使用することが望ましく、この意味からもどく一般的な塩化物である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、および塩酸等が適当である。

銅のソフトエッティングは、本発明のソフトエッティング剤に無電解銅メッキ前の銅張積層板を浸せきすることによって行ない得る。

本発明によれば、数十秒～数分の処理により銅表面を粗化し、その後活性化処理を施し、無電解銅メッキを行なえば、充分な密着強度が得られる。

また、過酸化水素の安定性が良いため、使用中溶液を2～3週間放置しても効力を失する事なく使用できる。また、エッティング処理によって消耗された溶液成分を適宜補充する等の方法によりコントロールされた状態で連続的な処理も可能である。

さらに、操作が簡単であること、鉛酸、過酸化水素を基本成分とするため銅の回収が容易であること公害問題を引き起こすことのないこと等実用上多くの価値を有するソフトエッティング剤を提供するものである。

以下に本発明を参考例および実施例により詳しく説明する。

特開昭58-73775(3)

参考例2

過酸化水素6.0g/l、硫酸2.0g/lの組成液に、エノール1.0g/lを添加した液、P-エノールスルホン酸1.0g/lを添加した液、P-トルエンスルホン酸1.0g/lを添加した液、無添加の液、以上四種の液に、銅強積層板を30°Cにてそれぞれ浸せきしたときの30分間におけるガス発生量を測定したところ、第一表のよう

な結果となった。

第一表

添加剤名	添加量(g/l)	ガス発生量
エノール	1.0	1.5
P-エノールスルホン酸	1.0	2
P-トルエンスルホン酸	1.0	5
無添加	---	100

※無添加を100とする。

ここで、銅表面の発泡状態は、無添加>エノール>P-エノールスルホン酸>P-トルエンスルホン酸の順であり、P-トルエンスルホン酸を添加したものは、ほとんど発泡しなかった。

実施例1

過酸化水素4.0g/l、硫酸2.00g/l、エノール5g/lの組成液に銅強積層板を60秒浸せきし、電子顕微鏡にて表面状態を観察した所非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキを5μm施し、続いて電解銅メッキを30μm施したもののは、充分な密着強度をもっていた。

実施例2

過酸化水素7.0g/l、硫酸1.50g/l、P-トルエンスルホン酸2.0g/l、P-エノールスルホン酸1.0g/l、塩化アンモニウム4PPMからなる組成液に銅強積層板を90秒浸せきした所、表面は非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキおよび電解銅メッキをそれぞれ5μm、および30μm施したもののは、充分な密着強度をもっていた。

第二表

NH ₄ Cl添加量(ppm)	0	2	3	4	7
溶解速度(μ/min)	5.71	3.04	2.13	1.55	0.77

実施例3

過酸化水素6.0g/l、硫酸1.00g/l、硝酸7.0g/l、P-トルエンスルホン酸1.0g/l、塩化ナトリウム3PPMからなる組成液に銅強積層板を60秒浸せきした所表面は非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキおよび電解銅メッキをそれぞれ5μm、30μm施したもののは、充分な密着強度をもっていた。

THIS PAGE BLANK (USPTO)